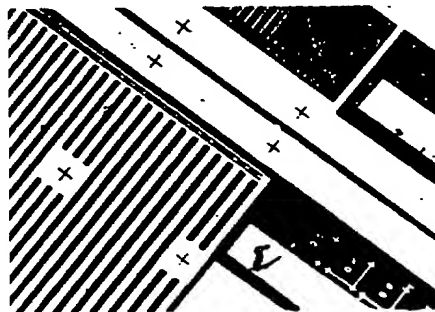


KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11) Publication number : **1019940006131 B1**(44) Date of publication of specification : **06.07.1994**(21) Application number : **910024720**(71) Applicant : **KOREA INST. OF SCI. & TECH.**(22) Date of filing : **27.12.1991**(72) Inventor : **KIM, YEONG-HA
HAN, YANG-KYU, ET AL.**(51) Int. Cl **G11B 7/24**(54) **METHOD FOR REVERSIBLE OPTICAL INFORMATION SAVING USING LIQUID CRYSTALLINE POLYMER**

(57) Abstract :

The method provides an optical information storage media with reversible information saving function so that we can write, store, erase and rewrite information on the media. The method comprises the steps of: (A) making a thin film by dissolving the liquid crystalline polymer into an organic solvent; (B) heating the solvent to the melting temperature of the crystalline polymer, cooling the solvent below the glass transition temperature, and use the fixed thin film as storage layer; (C) melting the liquid crystalline polymer by irradiation of polarized ultraviolet through a photo mask; (D) storing the information by cooling the polymer.



Copyright (c) 2001 Korean Industrial Property Office.

Abstract

The present invention relates to a method for storing reversible optical information by using a liquid crystalline high polymer as an information recording media, and more particularly, to a method for storing information which a polarized ultraviolet rays is irradiated to a recording layer of a thermotropic liquid crystalline high polymer which contains a photochromic dye component so as to store the information with a high density and high resolution in a reversible way(recording-reading-eliminating-rerecording). The method for storing the information according to the present invention, the polarized ultraviolet rays is irradiated through a photomask to the recording layer of the thermotropic liquid crystalline high polymer containing azobenzene group with which a film in a isotropic state is covered at a room temperature. And the liquid high polymer is phase-transited into a liquid crystalline phase owing to an optical isomerization reaction of the azobenzene group, which then the liquid high polymer is refrigerated below the glass transition temperature(T_g) to thereby storing the high-density information reversibly in a stabilized condition at an ambient temperature.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
G11B 7/24

(45) 공고일자 1994년07월06일

(11) 등록번호 특 1994-0006131

(24) 등록일자

(21) 출원번호	특 1991-0024720	(65) 공개번호	특 1993-0014362
(22) 출원일자	1991년 12월 27일	(43) 공개일자	1993년 07월 23일
(73) 특허권자	한국과학기술연구원 박원희		
	서울특별시 성북구 하월곡동 39-1		
(72) 발명자	김영하		
	서울특별시 강남구 압구정 2동 40번지 한양아파트 33-802		
	한양규		
	서울특별시 노원구 공릉 2동 254번지 태릉 우성아파트 9-801		
	김동유		
	서울특별시 강동구 명일동 25번지 삼익그린아파트 602-911(37동 4반)		
(74) 대리인	김성택, 주성민		

심사관 : 신양환 (학
자공보 제3676호)

(54) 정보 기록 매체로서 액정 고분자를 이용한 가역적 광학적 정보 저장 방법

요약

내용 없음.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

정보 기록 매체로서 액정 고분자를 이용한 가역적 광학적 정보 저장 방법

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 본 발명의 방법에 따라 폴리(말론산에스테르)의 정보 기록층에 4mW/cm²의 세기를 갖는 자외선 편광을 2분간 조사하여 기록한 정보를 광학 평광 현미경에 의해 얻은 화상(배율 25배).

제 2 도는 제 1 도의 화상을 4배 확대한 화상의 부분도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 정보 기록 매체로서 액정 고분자 물질을 이용한 가역적 광학적 정보 저장 방법, 보다 상세히 말하면, 광흡수성 색소(phphotochromic dye)를 갖는 열방성 액정 고분자(thermotropic liquid crystalline polymer)의 기록층에 자외선 편광(polarized ultraviolet)을 조사(照射)함으로써 고형상력을 갖는 고밀도의 정보를 가역적(기록-판독-소거-재기록)으로 저장하는 방법에 관한 것이다.

최근 들어 대량의 정보를 기록, 저장, 판독, 소거, 재기록할 수 있는 고집적 고속 정보 처리 방법 및 매체의 필요성이 대두됨에 따라 기존의 자성 매체(magnetic media)를 이용한 자기 기록 방식의 한계를 넘어서는 새로운 기록 방법 및 매체의 개발이 요구되어 왔다.

이러한 요구를 만족시키는 방법으로서 광학적 정보 저장 방법이 가장 우수한 것으로 알려져 왔다. [Polymer News, 13, 제6-10페이지(1987)]. 광학적 정보 기록방법은 레이저나 자외선 등의 광원을 기록 매체에 조사하여 물리적 혹은 화학적 변화를 일으키고, 이것을 다시 광에 의하여 판독하는 방식으로, 기존의 자기 기록 매체에 의한 저장 기술에 비하여 여러 가지 장점을 가지고 있다. 첫째, 현재의 자성 매체의 10 내지 100배 이상의 정보 저장 밀도를 가지며, 둘째, 기록 매체와 광학적 판독 장치(reading head)가 비접촉성 방식이므로 기존의 자기 기록 방법에서 나타나는 매체와 판독 장치의 손상이 없고, 셋째 정보 저장 디스크를 대량으로 복제할 수 있다.

지금까지 개발되어 상품화된 광학적 디스크로는 오디오용 콤팩트 디스크, 비디오용 레이저 디스크와 문서 보관용 디스크가 있지만, 이들은 기록은 정보만 단순히 판독하거나(read only memory : ROM) 또는 필요한 정보만 한번만 기록(write once read many : WORM)할 수 있을 뿐, 기록된 정보를 소거하고 재기록할 수는 없다. 이런 단점은 기록층의 표면에 피트(pit), 버블(bubble) 또는 범프(bump)등의 변형을 일으켜 디지털화된 정보를 저장시키는 기록 메카니즘 때문이다.

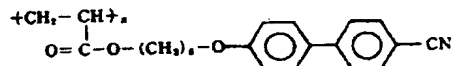
따라서, 최근에 광에너지를 이용하여 기록 매체의 상전이(결정상-무정형상 또는 액정상-등방상), 굴절을

변화 또는 분광학적 흡광도의 차이와 같은 광학적 성질 변화를 일으켜 기록된 정보를 소거하고 재기록할 수 있는 방법이 개발되고 있다. 이러한 광학적 성질 변화를 일으키는 기록 매체로는 특정 파장의 광을 흡수하여 흡광도의 차이를 나타내는 광흡수성 색소가 혼합된 고분자 물질과 액정 고분자가 주로 응용되고 있다.

일본국 공개 특허 공보 (소) 제62-246963호 및 (평) 제1-294791호에 의하면, 광흡수성 색소를 고분자 물질에 혼합할 경우 고분자 물질 자체의 용융 온도(Tm)와 유리 전이 온도(Tg)를 낮추며, 광흡수성 색소와 고분자 물질 사이의 상용성(compatibility)이 일반적으로 낮기 때문에 광학적 성질 변화를 일으키기 위하여 고농도의 색소를 균일하게 혼합시키는 것은 어렵다. 또한, 기록된 정보를 소거하고 재기록하는 과정을 반복함에 따라 광흡수성 색소가 일부 분해되는 단점도 있다. 최근에 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 광흡수성 색소가 결합된 고분자 물질들이 보도되고 있으나[미국 특허 제4,513, 075호 및 Polymer News, 13, pp. 6-10(1987)], 여전히 해결되지 않고 있다.

한편, 고체상과 액체상 사이의 온도에서 분자쇄의 축이 고도로 배향된(highly oriented) 액정상(液晶相)을 갖는 액정 물질은 외부에서 인가된 전장(electric field)이나 자장(magnetic field) 또는 사용된 기질의 표면 처리에 의하여 분자쇄의 배향축을 변화시킬 수 있으며, 또한 광학적 이방성(optical anisotropy)을 나타낸다. 이러한 액정 물질의 독특한 특성과 고분자의 장점을 결합한 액정 고분자 물질은 저분자 액정 물질에 비하여 우수한 기계적 성질을 가지며, 얇고 안정한 형태의 필름으로도 제조가 가능하다. 그리고, 액정 고분자의 Tg 이하에서 유리 상태(glassy state)로 고화(固化)되므로 액정상의 배향된 분자 구조를 고정(freeze-in)할 수 있는 장점도 보유하고 있다.

이러한 액정 고분자의 특성을 이용한 광학적 가역적 정보 저장 매체로서의 응용 연구는 1983년 소련의 쉬바예프(V. P. Shibaev) 그룹이 시도한 열기록 방법이 최초이다[Polym. Commun., 24, 364(1983)]. 이들은 아래의 구조.



를 갖는 아크릴레이트계 축색 액정 고분자를 전기가 통하도록 특별히 제작된 ITO 유리판 장치(electro-optical cell) 사이에 삽입한 다음 전장을 걸어 주어 분자쇄가 고도로 배향된 균일한(homogeneous) 필름을 미리 제조한다. 여기에 고강도(high intensity)의 레이저 광을 조사하여 빛을 받은 부분이 국부적으로 액정 고분자의 용융 온도 이상으로 가열됨으로써 액정 고분자의 배향된 분자쇄를 등방성 용융(isotropic melt)상태로 상전이를 일으킨다. 이때, 분자쇄의 배향이 파괴된 등방성 상태는 액정 고분자의 Tg 이하로 냉각됨으로써 고정된다(정보 기록 단계). 이와 같이 기록된 정보는 판독을 하기 위하여 조사된 빛을 모두 분산시켜 검은색의 화상으로 보이는데 반하여, 분자쇄가 배향된 지역은 빛을 모두 투과시킴으로써 투명하게 보인다. 이러한 콘트라스트비의 차이로부터 기록된 정보를 판독한다. 기록된 정보는 다시 용융 온도 이상으로 가열함으로써 소거할 수 있다. 그리고, 소거된 기록층에 앞에서 언급한 정보 기록 단계를 다시 반복 수행함으로써 가역적으로 정보를 재기록할 수 있다고 한다.

이밖에 1985년 영국의 콜즈(H. J. Coles)등도 이와 같은 열기록 방식을 이용하여 스멕틱(smectic)상에 액정 구조를 갖는 실리콘 타입의 액정 고분자에 정보를 저장할 수 있다는 사실을 보고하였다[Polymer, 26, pp. 1801-1806(1985)]. 그러나 이러한 열기록 방식은 정보 기록시 고출력(약 100W/cm²)의 레이저 광이 요구된다(즉, 정보기록의 강도가 낮다). 따라서, 국부적인 온도 상승에 의해 상전이가 일어날 때 인근의 분자쇄로 열이 확산되기 때문에 고해상도가 요구되는 고밀도, 고집적 정보의 기록은 기대하기 어렵다.

그러므로, 고출력의 레이저를 열원으로 사용하는 대신에 저출력의 광원에 의해 광이성화 반응(photoisomerization)이 일어나는 아조벤젠과 같은 광흡수성 색소가 결합된 액정 고분자를 정보 기록의 매체로 사용하여 광학적 성질 변화에 의한 상전이를 일으키는 방식이 새롭게 시도되고 있다. 즉, 아조벤젠을 메소겐(mesogen)그룹으로 갖는 축색 액정 고분자를 액정 온도 구간에서 분자쇄를 배향시키거나 또는 전술한 ITO 유리판 장치(electro-optical cell)내에서 전장을 인가해 주어 균일한 배향을 일으킨다. 이러한 액정상에 자외선을 조사하면 아조 그룹의 입체 형태(conformation)가 트랜스(trans)에서 시스(cis)형태로 바뀌면서 배향된 액정상이 파괴되어 등방성으로 상전이가 일어난다. 결국, 상전이에 따른 빛의 콘트라스트비차이에 의해 정보가 저장된다고 보고되었다[Polymer, Preprints(Japan), 37, 2905(1988); Ma-cromolecules, 23 42(1990)]. 그러나, 이들 결과 역시 높은 온도에서 정보를 기록하기 때문에 기록된 정보의 해상도 및 정보 저장 안정성이 매우 떨어진다.

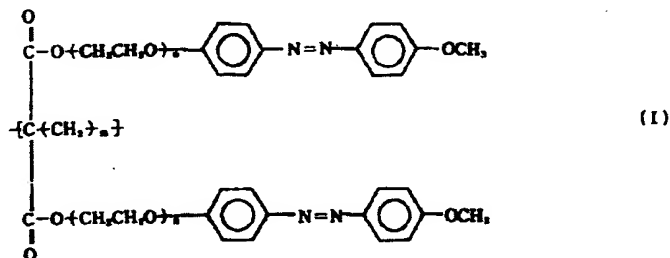
한편, 독일의 아이히(M. Eich) 및 벤도르프(J. H. Wendorff) 등은 아조벤젠 그룹을 갖는 아크릴레이트계 축색 액정 고분자를 기록매체로 사용하고 레이저 편광(polarized laser beam)을 이용한 아주 새로운 홀로그램(hologram) 방식의 가역적 정보 기록 방법을 보고하였다. 독일 특허 제3, 623, 395호, 영국 특허 제2, 193, 338호, 미합중국 특허 제4, 837, 745호, 일본국 공개 특허 공보 제62-191, 826호, 제62-285, 246호 및 제63-87, 626호 등에 의하면, 액정 고분자를 전술한 ITC 유리판 장치(electro-optical cell)에 넣고 전장을 인가하여 균일한 액정상을 미리 제조한다. 여기에 레이저 편광을 조사하면 아조 그룹의 입체 형태가 트랜스(trans)에서 시스(cis)로 광이성화 반응이 일어난다. 그 결과, 배열되어 있는 액정 고분자 축이 재배향(reorientation)되면서 야기되는 광학적 복굴절(birefringence)의 차이에 의해 정보를 기록할 수 있다고 한다. 이렇게 저장된 정보는 액정상이 등방성으로 상전이는 온도(Tn)이상으로 가열한 후 냉각됨으로써 지워진다. 이것을 상기한 기록 공정을 다시 반복하면 재기록할 수 있다고 한다. 이런 방식은 이미 언급한 열기록 방식(약 100W/cm²)에 비하여 정보 기록에 사용되는 광원의 출력 강도(power intensity)가 훨씬 낮고, 또한 열이 아닌 광원에 의해(photon-mode) 화상이 생기므로 아주 높은 해상력을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나, 이 방법 역시 열기록 방법과 마찬가지로 액정 고분자의 균일한 배향을 위해서는 특별히 제작된 ITO 유리판 장치(electro-optical cell)가 반드시 필요하다. 그리고, 강력한 전장이 요구되기 때문에 에너지 손실이 많고, 또한 가역적으로 정보를 여러번 기록할수록 액정 고분자에 도입된 광흡수성 색소의 안정성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

본 발명자들은 위에 언급한 공지의 제조 기술의 단점을 극복하기 위하여 많은 연구를 수행하여 왔다. 그 결과, 액정 고분자의 균일한 배향을 위하여 사용되는 ITO 유리판 장치(electro-optical cell)가 필요없고, 저출력의 광원에 의해서도 기록 강도가 빠르며, 해상력(또는 S/N비) 및 콘트라스트의 바가 높은 새로운 가역적 광학적 정보 기록 방법을 개발하였다.

따라서, 본 발명의 목적은 고해상력을 갖는 고집적, 고밀도의 정보를 기록, 소거, 재기록할 수 있는 새로운 광학적 정보 저장 방법을 제공함에 있다.

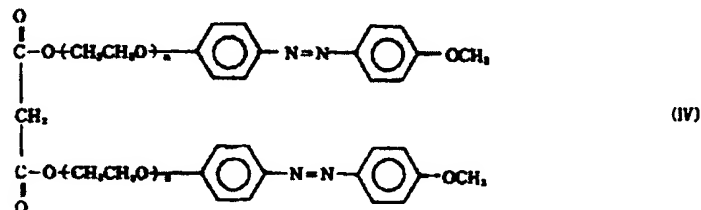
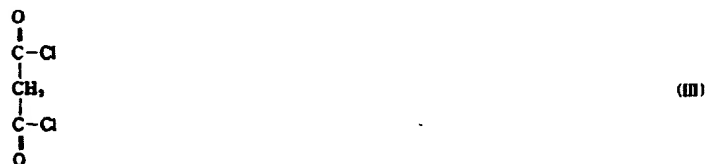
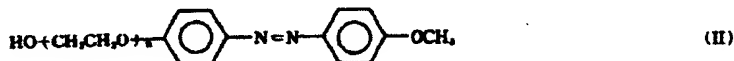
본 발명의 목적은 광흡수성 색소인 아조벤젠 그룹을 포함하고 있는 열방성 액정 고분자의 정보 기록층에 광학적 필터 및 편광판(polarizer)을 통하여 자외선 편광을 조사함으로써 아조벤젠의 광이성화 반응에 의해 유도된 상전이 현상으로부터 고해상력을 갖는 고밀도의 정보를 가역적으로 저장하는 것을 특징으로 하는 본 발명의 방법에 의하여 달성된다. 본 발명을 아래에서 더욱 자세히 논하기로 한다.

본 발명에서 사용된 정보 기록 매체로는 본 발명자들에 의해 처음으로 개발된 다음 구조식(1)의 반복 구조로 구성된 새로운 열방성 액정 고분자를 사용하였다.



위 식에서, m은 4 내지 12이고, n은 1 내지 3이다.

새로운 액정 고분자인 폴리(말론산에스테르)는 Macromolecules, 22 2596(1989)에 알려진 방법으로 제조한 아조벤젠 그룹이 도입된 다음 구조식(II)의 메소겐알콜과 다음 구조식(III)의 말론산디클로리드로부터 합성된 새로운 액정 화합물인 다음 구조식(IV)의 말론산에스테르를 다음 구조식(V)의 디브로모지방족 탄화수소와 극성 용매 속에서 약염기 촉매 존재하에 당량비로 축합반응시켜 얻는다. [IUPAC INTERNATIONAL SYMPOSIUM, IUPAC-AAS-ATS RACI Polymer Division, POLYMER MATERIALS : Preparation, Characterization and properties, Feb. 10-14, 1991 제120-121페이지 참조].

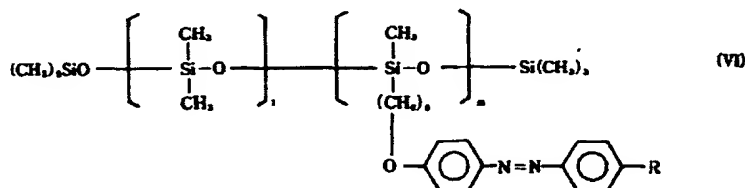


위 식에서, m은 0 내지 30이고, m은 4 내지 12이다.

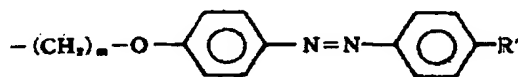
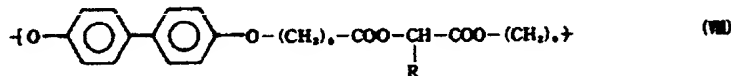
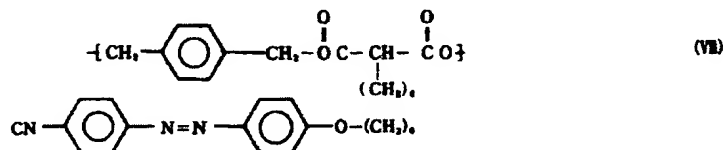
합성된 폴리(말론산에스테르)들의 고유 점도(inherent viscosity)는 약 0.05-1.0 사이의 값을 갖는다. 그러나, 정보 기록 매체로서 사용하기 위해서는 주쇄의 메탈렌기의 수가 m=6인 것과 고유 점도가 0.05-0.4 사이의 값을 갖는 저분자량의 것이 보다 유리하다.

그 밖에 광흡수성 색소로서 아조벤젠 그룹을 포함하고 있는 잘 알려진 아래 구조식(VI-IX)의 반복 구조로 구성된 축색 액정 고분자들을 본 발명의 정보 기록 매체로서 사용할 수도 있다 [Polymer J., 17, 277-278(1985); Macromolecules, 9, 123-127(1976); Polymer Preprints(Japan), 37, 2905(1988); Makromol. Chem. Rapid Commun., 6, 291(1985); Makromol. Chem. Rapid Commun., 8, 59(1987); Pure

Appl. Chem., 57, 1009(1985) 참조].

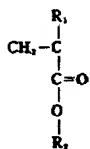


위 식에서, R은 H, CN 또는 OCH₃이고, 및 m은 각각 30 내지 700이다.

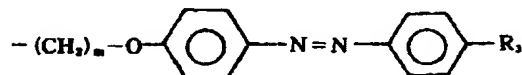


위 식에서 R은
내지 100이다.

(R'는 OCH₃ 또는 CN)이고, m은 1



(IX)



위 식에서, R₁은 H 또는 CH₃이고, R₂는
14, R₃는 OCH₃ 또는 CN)이다.

(m은 1 내지

이들 액정 고분자들의 분자량 및 T_g는 각각 10³ 내지 2×10⁵ 및 -40° 내지 130℃ 범위이지만, 본 발명을 위해서는 10³ 내지 6×10⁴ 및 -5° 내지 90℃ 사이의 값을 갖는 것들이 보다 바람직하다.

정보 저장 공정

전술한 아조벤젠 그룹을 갖는 액정 고분자의 용액을 스핀코터(spin coater)로 유리판 위에 도포하여 얇고 균일한 필름을 제조한 후 사용된 액정 고분자 고유의 용융 온도 이상으로 가열한 다음 상온으로 급냉시켜 등방성 상태로 고정된 필름을 얻는다. 이 위에 미세 패턴이 수록된 포토마스크(photo-mask)를 올려 놓고 광학필터와 편광판을 통과한 최대 흡수 파장이 365nm인 자외선 편광을 조사한 후 상온으로 냉각시켜 정보를 저장한다. 이때, 자외선의 강도 및 조사 시간은 정보 기록 매체로 사용된 액정 고분자의 두께 및 구조에 의존하였다.

본 발명자들에 의해 처음으로 개발된 상기 구조식(1)의 폴리(말론산에스테르)의 경우, 자외선의 세기 및 조사 시간은 보통 20 내지 1mW/cm² 및 10초 내지 10분이었다. 한편, 고해상력의 정보를 적어도 1개월 이상 저장시키기 위해서는 자외선의 강도 및 조사 시간을 각각 2 내지 10mW/cm² 및 40초 내지 5분 사이로 유지시키는 것이 바람직하다.

한편, 기존의 전술한 구조식(VI-IX)의 액정 고분자들도 위와 같은 방법으로 정보의 저장이 가능하였으나, 정보 기록의 강도, 해상력 및 정보의 저장 안정성이 폴리(말론산에스테르)에 비하여 훨씬 떨어짐을 관찰하였다.

본 발명의 정보 저장의 원리는 사용된 액정 고분자들도 고유의 용융 온도 이상으로 가열한 후 상온으로 급냉시켜 얻은 등방성 상태가 포토마스크를 통과한 자외선 편광에 노출될 때 빛에 조사된 부분이 아조벤젠의 광이성화 반응에 의해 등방성 상태에서 균일하게 배향된 액정상으로 상전이는 현상을 이용한 것이다.

이와 같은 현상은 자외선이나 레이저 광에 의해 액정상에서 등방상으로 상전이를 일으키는 기존의 방법

과는 정반대의 원리를 응용한 기술로서 여러 가지 장점이 있다. 첫째, 정보 기록시 선행되어야만 하는 액정 고분자의 균일한 전배향(pre-orientation)을 위해 사용되는 특수한 장치[electro-optical cell(또는 폴리이미드 같은 기질의 표면을 부드러운 천 등으로 문질러서 한쪽 방향으로 액정 고분자의 배향이 일어나도록 함)]가 불필요하다. 따라서, 전배향시 가해지는 고전압(사용된 액정 고분자의 구조에 따라 다르다)에 의한 에너지 손실과 광흡수성 색소의 분해 가능성이 전혀 없다. 둘째, 저출력의 자외선 편광에 의해 유도된 액정상(즉, 정보 저장 부분)과 등방상의 콘트라스트비의 차이가 매우 크고, 또한 기존의 방법에서 정보 기록시 나타나는 열확산에 의한 콘트라스트비의 저하[Macromolecules, 24 42(1990)] 영향도 없기 때문에 고해상도의 정보를 얻을 수 있다. 셋째, 자외선 편광에 의한 등방성에서 액정상으로의 상전이가 매우 빠르고(정보기록의 감도가 높음), 정보의 신호/잡음(S/N)의 비가 매우 높다.

저장된 정보의 판독

기록된 정보는 저장된 정보를 파괴하지 않는 저출력의 광학 편광 현미경(optical polarizing microscope)에 의해 읽을 수 있다. 즉, 정보 기록시 입사된 자외선 편광의 축이 광학 편광현미경의 교차된 편광 방향(crossed polarization direction)에 대하여 45° 일 때 최대의 콘트라스트를 갖는 정보를 얻을 수 있다. 이 밖에 633nm의 He-Ne 레이저의 편광에 의해서도 저장된 정보를 읽을 수 있다.

이러한 사실은 정보 기록시 조사된 자외선 편광에 의해 액정 고분자에 포함되어 있는 아조 그룹이 안정한 트랜스(trans) 입체형태에서 시스(cis)로 광이성화 반응이 일어나면서 편광 방향에 수직으로 분자들이 배열됨을 뜻한다[Makromol. Chem. Rapid Commun., 8, 477(1987); Applied Optics, 23, 4309(1984)].

그러므로, 입사되는 자외선 편광의 각도를 변화시킴으로써 서로 다른 정보를 동일한 기록층에 여러 번 중첩하여 저장할 수도 있다.

저장된 정보의 소거

기록된 정보는 액정 고분자의 용융 온도 이상으로 가열한 다음 상온으로 냉각시켜 지울 수 있다. 그리고, 이러한 과정을 통하여 얻은 등방상의 액정 고분자는 전술한 정보 기록 과정을 반복하여 다시 새로운 정보를 재기록할 수 있다. 또한, 정보의 기록-소거-재기록의 과정을 적어도 10회 이상 반복하여도 정보 기록의 감도 및 해상력이 거의 변화되지 않았다.

이하, 본 발명을 실시예를 들어 설명하고자 한다. 그러나, 본 발명이 이들 실시예의 경우에만 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

알려진 공지의 기술에 의해 제조된 4-히드록시-4'-메톡시아조벤젠[Mol. Cryst. Liq. Cryst., 31, 233(1975)] 또는 메소겐알콜(II)를 말론산디클로리드(III)와 반응시켜 새로운 열방성 액정 화합물인 말론산에스테르(IV)를 합성하였다.

즉, 에틸아세테이트(50mL)속에 들어 있는 말론산디클로리드(0.01mol) 용액을 4-히드록시-4'-메톡시아조벤젠(0.02mol)의 에틸아세테이트(100mL) 용액에 천천히 가하였다. 반응 혼합물을 24시간 동안 환류시킨 다음 상온으로 냉각시켰다. 침전물을 여과한 다음 순수한 에틸아세테이트로 2-3번 세척한 후 건조하였다. 이것을 클로로포름 용매로부터 재결정하여 순수한 노란색의 에틸렌옥시 그룹이 없는 말론산에스테르(IV, n=0)를 얻었다.

같이 다른 에틸렌옥시 스페이서(spacer)를 갖는 말론산에스테르(IV, n=1-3)들도 위와 같은 방법에 의해 제조되었다.

새로운 열방성 말론산에스테르들의 수율은 약 58-65%이었으며, 모두 용융 후 냉각시킬 때만 네마틱(nematic) 액정상이 나타나는 현상(monotropism)을 보였다.

[실시예 2]

디메틸설폭시드(DMSO) 10mL에 녹아 있는 실시예 1에서 제조한 말론산에스테르(1mmol) 용액속에 촉매로서 6%-NaH(2.1mmol)을 가하였다. 상온에서 1시간 동안 교반한 후 1, 6-디브로모헥산(V, n=6; 1mmol)을 서서히 가하였다. 그리고 나서 혼합물을 강력하게 교반하면서 100°C에서 24시간 동안 축합반응시켰다. 반응 후 불투명한 붉은색 용액을 과량의 메탄올에 침전시켰다. 합성된 고분자를 여과하고, 클로로포름 용액으로부터 재침전한 다음 건조시켜 순수한 노란색의 새로운 열방성 액정 고분자인 폴리(말론산에스테르)(I, n=1-3, m=6)들을 얻었다.

이들 액정 고분자들의 중합 수율은 약 70-80%이었다. 고유 점도(25°C에서 클로로포름을 용매로 사용하여 0.5g/dL의 농도 측정함) 및 유리 전이 온도(Tg)는 각각 0.05-0.4 및 0.70°C 사이였다.

아래 표는 합성된 새로운 말론산에스테르와 중합체들의 상전이 온도를 요약한 것이다. 폴리(말론산에스테르)들도 말론산에스테르들과 동일한 액정 성질을 보였다.

[표]

합성된 말론산에스테르와 중합체들의 상전이 온도

스페이서 (CH ₂ CH ₂ O) _n	상전이 온도	
	말론산에스테르(T _m)	중합체(T _m)
n=0	i 140 n 120 K (222)	-
n=1	i 133 n 121 K (167)	i 130 n 117 K (149)
n=2	i 130 n 110 K (156)	i 89 n 56 K (102)
n=3	i 110 n 90 K (135)	i 59 n 32 K (77)

a : 냉각시에만 광학 편광 현미경에 의해 액정상이 관찰됨.

b : 용융온도는 시차 주사 열분석기(DSC)에 의해 측정됨.

[실시예 3]

실시예 2에서 제조한 새로운 열방성 액정 폴리(말론산에스테르)(I)를 클로로포름 용매에 약 10% 농도로 녹였다. 이 용액을 유리판(2cm×2cm)위에 3-4방울 떨어뜨린 후 스펀코터로 박막(약 8μm)을 제조하였다. 이것을 가열판 위에 놓고 사용된 액정 고분자 고유의 용융 온도로 가열시키고 나서 상온으로 냉각시켜 등방상 상태가 고정된 필름을 얻었다. 이 위에 미세 패턴이 그려져 있는 포토마스크(선폭 : 50-2μm)를 올려 놓고 상온에서 광학 필터(Kenko B-370)와 편광판(Toshiba PL)을 통과한 최대 흡수 파장이 365nm인 자외선 편광(세기 : 20-1mW/cm²)을 원하는 시간(10초-10분)동안 조사한 다음 상온으로 냉각시켜 미세 패턴의 정보가 저장된 필름을 얻었다.

이와 같이 하여 저장된 정보는 상온에서 매우 안정하였다(1주일-8개월). 그리고 저장된 정보는 기록 매체로 사용된 고분자의 용융 온도로 가열한 후 상온으로 냉각시켜 지울 수 있다. 또한, 여기에 전술한 방법을 반복하여 재기록할 수도 있다.

제 1 도는 폴리(말론산에스테르)(I, m=6, n=2)의 정보 기록층에 4mW/cm²의 세기를 갖는 자외선을 편광을 2분 동안 조사하여 기록한 정보를 광학 편광 현미경에 의해 얻은 화상(25배)이다. 제 2 도는 이것을 4배로 확대한 화상의 일부분이다.

[실시예 4]

정보 기록의 매체로서 폴리(말론산에스테르)대신 기존의 알려진 액정 고분자(VIII, m=6, R=CN)를 사용하고 자외선 편광의 세기와 조사 시간을 각각 40-5mW/cm² 및 2-60분의 범위로 조절한 것 이외에 실시예 3과 동일한 방법으로 수행하여 저장된 정보를 얻었다. 그러나, 저장된 정보의 해상력, S/N비 및 안정성이 폴리(말론산에스테르)의 것보다 훨씬 떨어졌다.

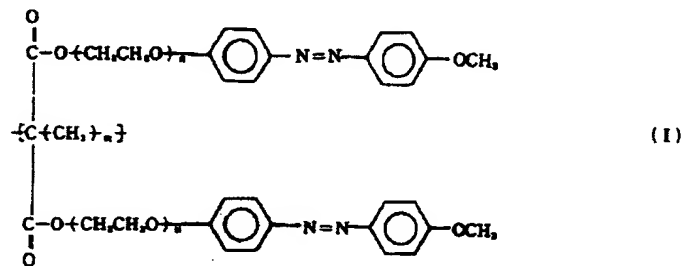
(57) 청구의 범위

청구항 1

아조벤젠 그룹을 포함하고 있는 열방성 액정 고분자가 등방상 상태로 되어 있는 박막의 기록층에 상온에서 포토마스크를 통하여 자외선 편광을 조사함으로써 액정 고분자를 아조벤젠 그룹의 광이성화 반응에 의해 액정상으로 상전이시킨 다음, 이를 유리 전이 온도(T_g) 이하로 냉각시켜 고밀도의 정보를 가역적으로 상온에서 안정하게 저장하는 것을 특징으로 하는 새로운 가역적 광학적 정보 저장 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 정보 기록 매체가 아래 구조식(I)의 반복 구조로 구성된 열방성 액정 고분자인 방법.



위 식에서, m은 4 내지 12이고, n은 1 내지 3이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 열방성 액정 고분자가 네마틱 액정상의 구조를 갖는 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 열방성 액정 고분자의 고유 정도가 0.05-1.0인 방법.

청구항 5

제 2 항 또는 4항에 있어서, 열방성 액정 고분자의 주쇄의 메틸렌기의 수가 m=6이고, 그 고유 정도가

0.05-0.4인 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 열방성 액정 고분자의 유리 전이 온도(T_g)가 0 내지 70℃인 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 열방성 액정 고분자를 유기 용매에 녹여 박막을 제조한 다음 액정 고분자의 용융 온도로 가열하고 나서 유리 전이 온도(T_g) 이하로 냉각시켜 등방성 상태가 고정된 박막을 정보 기록층으로 사용하는 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 7항에 있어서, 등방성 상태로 고정되어 있는 액정 고분자의 박막을 아조벤젠의 광이성화 반응에 의해 액정상으로 상전이시키는 광원으로서 광학 필터의 편광판을 통하여 얻은 최대 흡수 파장이 365nm인 자외선 편광을 사용하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 조사된 자외선 편광의 세기가 20-1mW/cm²인 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 자외선 편광의 조사 시간이 10초-10분인 방법.

청구항 11

제 1 항 또는 2항에 있어서, 기록 매체로서 주쇄의 메릴렌기의 수가 $m=6$ 이고 에틸렌옥시 스페이서(spacer)의 수가 $m=2$ 인 열방성 액정 고분자를 사용하여 상온에서 약 6개월 동안 안정하게 정보를 저장하는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 기록된 정보를 저출력의 광학 편광 현미경 또는 633nm의 레이저 편광에 의해 판독되는 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 정보 기록시 입사된 자외선 편광의 축에 대하여 광학 편광 현미경의 교차된 편광 방향이 서로 45° 인 각도에서 기록된 정보를 판독하는 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 기록된 정보를 사용된 열방성 액정 고분자의 용융 온도로 가열한 후 상온으로 냉각시켜 소거하는 방법.

청구항 15

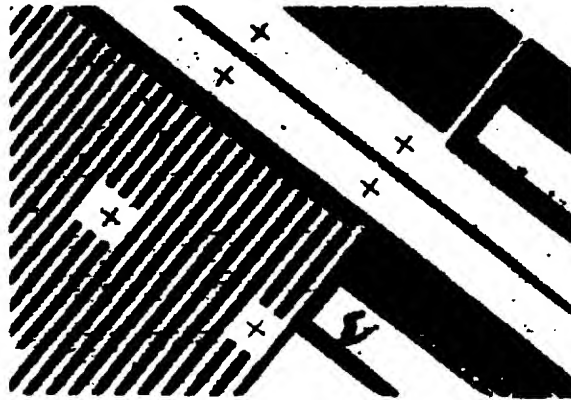
제 1 항 또는 14항에 있어서, 소거된 정보를 제 1 항의 방법을 반복하여 가역적으로 정보를 재기록할 수 있는 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 정보 기록층에 입사되는 자외선 편광의 각도를 변화시킴으로써 동일한 기록층에 서로 다른 정보를 중첩하여 저장할 수 있는 방법.

도면

도면1



도면2

